

DERWENT-ACC-NO: 1972-78302T

DERWENT-WEEK: 197249

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber protective layer for self-sealing  
material - for use as puncture sealant

PATENT-ASSIGNEE: BRIDGESTONE TIRE KK[BRID]

PRIORITY-DATA: 1971JP-0016861 (March 25, 1971)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES MAIN-IPC

JP 47026481 A

N/A

000 N/A

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 47026481A

BASIC-ABSTRACT:

Protective layer for self-sealing material having improved puncture-sealing ability is composed of resin-vulcanised acrylonitrile-butadiene copolymer rubber (I) or a rubber blend prepared by substituting up to 40 wt.% of (I) with rubber of different type contained in rubber layer contacting the outside of the protective rubber layer. The protective layer protects the self-sealing material from its surroundings to prevent it adhering to prodn. equipment at the time of mfr. or flowing out and spoiling the appearance of the rubber product.

The vulcanising agent for the protective rubber layer is e.g. alkylphenol-formaldehyde resin.

TITLE-TERMS: RUBBER PROTECT LAYER SELF SEAL MATERIAL PUNCTURE SEAL

DERWENT-CLASS: A12 A95

CPI-CODES: A04-B04; A05-C03; A07-A02; A08-C; A11-C02A; A12-B07; A12-T01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 012 032 034 04- 040 055 056 072 074 076 080 117 122  
140 180  
213 214 231 257 27& 311 335 341 41& 443 473 477 51- 546 609 672 681  
69&



②特願昭 46-16861 ⑪特開昭 47-26481

⑬公開昭 47(1972) 1024 (全 5 頁)

審査請求 有



許

願

符号( )  
後記号なし

昭和 46 年 3 月 25 日

特許庁長官 佐々木 学 殿

1. 発明の名称 自己封鎖物保護層

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数—

3. 発明者

住所 東京都小平市小川東町 3800 番地の 1

氏名 今村 高昭 (ほか 4 名)

4. 特許出願人

国籍

住所 東京都中央区京橋 1 丁目 1 番地

(527) 名称 プリテスントイヤ株式会社

代表者 石橋 幹一郎

5. 代理人 干 103

住所 東京都中央区八重洲 3 丁目 7 番地  
東京建物ビル (電話 271-8506・8709)

(2037) 氏名 弁理士 田代 久 (ほか 1 名)



庁内整理番号

7179 37

6505 37

6704 37

⑤2日本分類

250B1

250D1

77 B54

明 細 書

1 発明の名称 自己封鎖物保護層

2 特許請求の範囲

アクリルニトリル・ブタジエン共重合ゴム乃至その 40 重量百分率までを該ゴム層が外接するゴム層に含有される他種ゴムで置換したフレンドゴムを樹脂加減したものから構成されることを特徴とする自己封鎖物保護層。

3 発明の詳細な説明

本発明は自己封鎖性物品例えばパンク防止空気入りタイヤ等の自己封鎖物を密封した保護層に関するもので、更に詳しくは優れたシール効果を発現し得る特殊なゴム質からなる自己封鎖保護層に関するものである。

タイヤは使用中に屢々釘等の突刺物によつてそ

の気密性を失し、パンクという現象が生じる。これによりタイヤは使用に耐えなくなるのみならず、この急激に生ずる場合は人命にかかわる重大な事故につながることもあり安全性の面からも充分な対策が望まれる。チューブレスタイヤでは釘が刺さつてもそれが容易に抜けないために急激な空気もれがなく、パンクに対して比較的安全であるとされている。然しながら釘が刺さつたまま長時間走行していると、釘の周囲のゴム層が徐々に破損し、空気もれを生ずると共に釘が抜け易くなる。又近年高速道路が極めて発達し、車の速度が著しく増加して来たので、遠心力により釘は比較的容易に抜けるようになる。一度釘が抜けると急激なタイヤ内圧の低下が起るため車は非常に危険な状態になり、従つて高速走行の車の安全性を保証す

るためには、仮令釘が抜けても実質的にパンクしないようにすることが重要である。この問題を解決する一つ的手段としてチューブレスタイヤの内壁に粘着性のパンク密封用自己封鎖物の層を設け、釘等の刺物が抜ける際に生じる小孔を封鎖せんとする試みがなされてきたが、本発明者等の詳細綿密な解析によると十分なパンク密封性を発揮するに到つてないことが判明した。即ち、自己封鎖物を有する自己封鎖性物品（第1図1及び2）に於ける従来の問題点は、第一に自己封鎖物のシール性能を向上せしめるためにオイルを多量に配合する手段がとられた場合、特にこれを包むゴム質（第1図2）を考慮しないと隣接層（第1図3）へオイルが移行し、隣接層のゴム物質を低下させ、且つ形状変化を生じ、又自己封鎖物自体の粘性が

(3)

の製造設備と付着しないため、又その性能上に於ては自己封鎖物の流動を防止するため、更に物品の外観を損なわない等のため、自己封鎖物をその周囲より保護しているゴム層を言う。

本発明を更に詳細に説明すれば、本発明は上記の問題点を解決するために自己封鎖物の保護層として耐油性のアクリルニトリル・ブタジエン共重合ゴム、好ましくはアクリルニトリル含量20%以上の該ゴムを用い、且つこれを樹脂加硫したゴム質に関するものであり、該保護層は自己封鎖物に充分にすぐれたシール効果を附与することが出来る。

更に保護層が外接するゴム層との接着が問題となる場合は、保護層のアクリルニトリル・ブタジエン共重合ゴムの20~40重量百分率を該ゴム保護層が外接するゴム層に含有されるゴム、例えば天

(4)

第1図 特開 昭47-26481 (2)  
増も、シール性の低下をきたすこととなる点である。第二の問題は保護層に外接する層（第1図3）が一般に硫黄或いは硫黄化合物により加硫されることが多く、従つて加硫剤が移行し、自己封鎖物（第1図1）と反応して硬化し、シール性を損うこととなる点である。これらのシール性の低下は長期の使用及び高温下ではその傾向が著しい。

本発明の目的は改良されたパンク密封性を有し、且つ長期使用後も維持できるような新しい自己封鎖物保護層を提供することにある。ここに自己封鎖物とは前記に説明した如くゴム物品本体に刺さつた突刺物が抜ける際に生じる小孔を封鎖し、内部の空気が洩れないようにする機能をもつものを言う。

又保護層とは前記封鎖物の製造上に於ては外部

(4)

熱ゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、塩化ブチルゴム或は種類の異なるアクリルニトリル・ブタジエン共重合体ゴムで置換することも本願発明の範囲に含まれる。

本発明に於ては特に保護層に用いる加硫剤が重要で樹脂加硫に限定される。本発明者等は移行性の硫黄は勿論一般に非移行性と称せられるパーオキレド、テトラメチサルファイド、アルキルフェノールサルファイド等も自己封鎖物のシール効果に悪影響を及ぼすことを見出した（実施例1参照）。非移行性加硫剤といえども樹脂加硫剤のみが自己封鎖物のシール効果を損なわないという理由を考察するに、加硫剤自身の分解により遊離した硫黄が自己封鎖物側に移行することにより、

或は比較的分子量の小さい加硫剤自身の僅かな移行により自己封鎖物と反応硬化し、シール効果をさまたげるものと考えられる。

本発明で使用する樹脂加硫剤としてはアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂などがある。

本発明による自己封鎖物保護層はチューブレスタイヤの場合、インナーライナーの内側に設けても外側に設けても構わないが、パンクを生ずる部分即ちタイヤの全トレッド面及び少くともサイドウォールの一部に隣接するよう配置することが望ましい。

更にシール効果を充分に行うためには上記の方法で得られる自己封鎖物の保護層のゴム厚を0.5mm以下にし、且つ保護層を300%モジュラス60kg/cm<sup>2</sup>以下の低応力で伸びの大きいゴム乃至低強度の引

きちぎれ安いゴムにすると、例えばタイヤから釘抜けが起る場合自己封鎖物と共に保護層ゴム自体による釘孔への目づまり現象も伴い、空気洩れ防止に寄与するということも判明した。

次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

#### 実施例ノ

本発明による自己封鎖物保護層ももてぬゴム質と従来使用する自己封鎖物用ゴム質に及ぼす影響の相異を比較した。加硫剤には樹脂加硫剤としてアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂(Ⅰ)、硫黄含有非移行性加硫剤としてアルキルフェノールジサルファイド(Ⅱ)、パーオキサイドとしてジキニルパーオキサイド(Ⅲ)及び硫黄(Ⅳ)を用いた。

第 1 表

保護層ゴム		自己封鎖物	
(重量部)		(重量部)	
ゴ	ム	100	
カーボンブラック	50	SBR 1500 (スチレン25%のステ レンブタジエン共重合体)	100
有機亜鉛オイル	10	アロマチックオイル	150
ステアリン酸	1	ロ	ン
クロロブレン	5		10
加硫剤	(第2表記載)		
硫黄	5		

第 2 表

保護層ゴム厚	1	2	3	4	5
ゴム種 (重量比)	NBR <sup>※1</sup>	NBR <sup>※1</sup>	"	"	NBR <sup>※2</sup>
加硫剤	(Ⅰ)	(Ⅰ)	(Ⅰ)	(Ⅱ)	(Ⅲ)
メルトインデックス (5分/10分)	3.045	1.396	0.713	0.303	0.054
ゲル量 (%)	0.3	0.3	1.8	4.2	7.2

※1 アクリルニトリル35% (重量) 含有のアクリルニトリル・ブタジエン共重合体

実験は第1表に示す自己封鎖物を同表配合の厚さ0.5mmの保護層ゴムシートで包み込み、サンドイッチ状にしたものをフォーマー上でチューブレスタイヤライナーの内側に貼り付け、タイヤ加硫時にタイヤと一体化して加硫した。

第1図は加硫タイヤの半径方向の断面図を示し、図中1は自己封鎖物、2は保護層、3はトレッドを示す。

加硫後タイヤを解割し保護層ゴム質について硬化現象を試験した結果は第2表の通りであつた。

※ 天然ゴム

※ 温度  $100 \pm 1^\circ\text{C}$ 、荷重  $10.533 \text{ kg/cm}^2$  で直径  $2.09 \text{ mm}$ 、

特開 昭47-25481 (C)

第 3 表

長さ  $8 \text{ mm}$  のノズルから押出される流量。

※  $50^\circ\text{C}$  のトルエンに不溶解分。

上記の結果は本発明による樹脂加硫剤を用いたもののみがシール効果に悪影響を与える自己封鎖物の硬化現象が非常に起りにくいことを示している。尚、タイヤ成型前の自己封鎖物自体の性質については、メルトインデックス  $3.109$  で、ゲル量は全くなかった。

### 実施例 3

保護層ゴムに実施例 1、第 2 表の  $\text{No. 1} \sim 3$  を用い、実施例 1 と同様の方法でタイヤを成型し、これを  $100^\circ\text{C}$  で 8 日間熱老化後、太さの異なる鉄製釘を打込み、引き抜き後のパンク密封性を調べた。試験は同一試験につき 3 ケづつ行つた。その結果を

保護層ゴム		No. 1	No. 2	No. 3
試験時期	ゴム種	NBR	NBR (70/30)	"
	加硫剤	(I)	(I)	(I)
オリジナル (加硫後)	1.0	〇〇〇	〇〇〇	〇〇×
	1.5	〇〇〇	〇〇〇	〇△×
	2.0	〇〇〇	〇〇〇	×××
$100^\circ\text{C} \times 4$ 日 熱老化	1.0	〇〇〇	〇△△	〇△×
	1.5	〇〇〇	〇〇〇	××△
	2.0	〇〇〇	〇〇〇	×××
$100^\circ\text{C} \times 8$ 日 熱老化	1.0	〇〇〇	〇×△	△××
	1.5	〇〇〇	〇△×	△××
	2.0	〇〇〇	△〇〇	×××

〇 空気洩れなし

△ わずかに空気洩れする

× 空気洩れ大

00

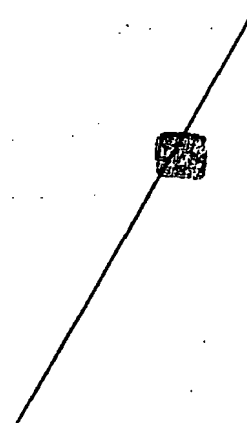
上記の結果は本発明の樹脂加硫剤配合の保護層ゴムは熱老化前後で自己封鎖物のシール効果が非常によく、且つ全くその間に差が認められないことを示している。尚熱老化前のオリジナル  $\text{No. 1}$  及び  $\text{No. 3}$  の保護層ゴムのタイヤについて釘刺及び釘抜け後の断面図を比較したところそれぞれ第 2 図及び第 3 図の (a)、(b) の如くであつた。

### 実施例 3

第 4 図は自己封鎖物のないチューブレスタイヤ (A)、保護層ゴムにスチレン・ブタジエン共重合体ゴム (スチレン含量 25%) を用いた輪胎鋼鉄 (B) 及び本発明ゴム質 (第 1 表、 $\text{No. 3}$ ) の保護層を有する自己封鎖物のあるタイヤ (C) について時速  $80 \text{ kg/hr}$  で 24 時間室内ドラム試験後、パ

ンク防止効果について試験した結果である。

試験は 3 寸釘を打込み、引抜後の充填圧力経過について比較した。本発明によるゴム質の保護層を具備したタイヤは内圧低下が全くなくその優秀性を示している。



03

04

# 4. 図面の簡単な説明

第1図は自己封鎖物を有するチュープレスタイルの半径方向の断面図、第2図(a)、(b)はそれぞれ従来の保護層ゴムを用い場合の釘刺及び釘抜け後の断面図、第3図(a)、(b)は本発明保護層ゴムを用いた場合の第2図との比較、第4図は本発明のパンク防止効果を示すグラフである。

尚、図示された主要部と符号との対応関係は下記の通りである。

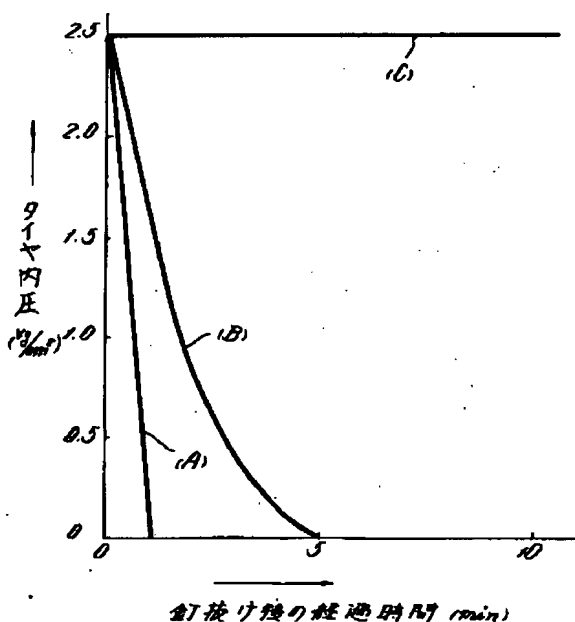
1...自己封鎖物、2...保護層、3...トレッド

特許出願人 フリタストーンタイヤ株式会社

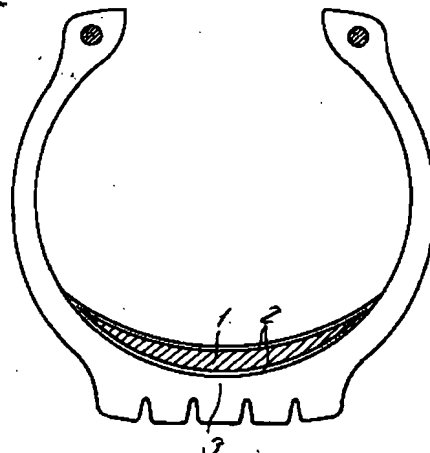
代理人弁理士 田代久

全全 田代 燕

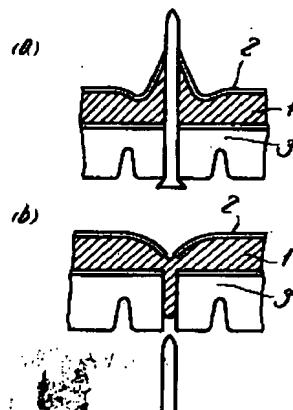
第4図



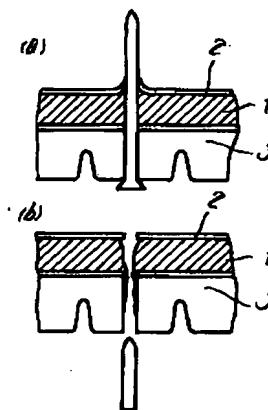
第1図



第2図



第3図



## 6. 添付書類目録

(1) 優先権主張書	1通
(2) 委任状	1通
(3) 明細書	1通
(4) 図面	2通
(5) 優先権証明書	1通
(6) 出願審査請求書	1通

## 7. 前記以外の発明者、代理人

### (1) 発明者

住所 東京都小平市小川東町 2800 番地の 1  
氏名 奥山 通夫

住所 東京都東村山市恩多町 3 丁目 864 番地の 1  
氏名 北本 義征

住所 東京都小平市小川東町 2800 番地の 1  
氏名 岡戸 洋祐

住所 東京都青梅市東寺尾 1 丁目 2-1  
氏名 田草川 孝

### (2) 代理人

住所 東京都中央区八重洲 3 丁目 7 番地  
東京建物ビル (電話 371-8506, 8709)

(4/71) 氏名 弁理士 田代 燕